

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-099282

(43)Date of publication of application : 31.03.1992

---

(51)Int.Cl.

C23C 18/50  
C23F 4/00  
H01L 21/205  
H01L 21/31  
H05H 1/46

---

(21)Application number : 02-211819

(71)Applicant : NIPPON LIGHT METAL CO LTD  
NIKKEI TECHNO RES CO LTD  
APPLIED MATERIALS JAPAN KK

(22)Date of filing : 10.08.1990

(72)Inventor : MIYASHITA TERUO  
OHIRA SHIGEO  
SHIMANO HIROTOSHI  
ENDO HIDEAKI  
ITO KOICHI

---

## (54) ELECTRODE FOR GENERATING HIGH FREQUENCY PLASMA

### (67)Abstract

PURPOSE: To prolong the service life of electrodes for generating high-frequency plasma by forming the surfaces of the electrodes with Mg or an Al alloy contg. a specified % or more of Mg.

CONSTITUTION: When high-frequency power is impressed between at least one pair of electrodes placed opposite to each other in an evacuated chamber to generate high-frequency plasma, at least the surfaces of the electrodes for generating plasma are formed with Mg, an Mg alloy or an Al alloy contg. 22wt.% Mg. The service life of the electrodes can be considerably prolonged even in the case of plasma treatment at a high temp. of about 450°C in an atmosphere of fluorine-contg. gas.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application]

[converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-99282

⑯ Int. Cl.<sup>5</sup>C 23 C 16/50  
C 23 F 4/00  
H 01 L 21/205

識別記号

序内整理番号

A

8722-4K  
7179-4K  
7739-4M※

⑬ 公開 平成4年(1992)3月31日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高周波プラズマ発生用電極

⑮ 特願 平2-211819

⑯ 出願 平2(1990)8月10日

⑰ 発明者 宮下輝雄 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内

⑰ 発明者 大平重男 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内

⑰ 出願人 日本軽金属株式会社 東京都港区三田3丁目13番12号

⑰ 出願人 株式会社日軽技研 東京都港区三田3丁目13番12号

⑰ 出願人 アプライド・マテリアルズ・ジャパン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目7番1号

⑰ 代理人 弁理士 押田良久

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

高周波プラズマ発生用電極

## 2. 特許請求の範囲

(1) 減圧処理室内に、対向的に配置された少くとも一対からなる電極間に高周波電力を印加して、プラズマを発生させるように構成したプラズマ発生用電極において、該電極の少くとも表面がマグネシウム、マグネシウム合金またはマグネシウムを2重量%以上含むアルミニウム合金から構成されていることを特徴とする高周波プラズマ発生用電極。

(2) 前記電極の表面にフッ化マグネシウム層を被着させたことを特徴とする請求項1記載の高周波プラズマ発生用電極。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、材料表面にプラズマCVD法により成膜したり、また材料表面をプラズマクリーニングするなどの目的に適用される高周波プラズマ処

理装置において使用されるプラズマ発生用電極に関するものである。

## 〔従来の技術〕

高周波プラズマ処理は、減圧下の乾式表面処理として、例えばプラズマCVD法による材料表面上への成膜処理あるいはプラズマエッチング法、プラズマクリーニング法による材料の表面処理等に用いられている。

この種の高周波プラズマ処理装置は、減圧処理室内に少くとも一対のプラズマ発生用電極を見え、その電極間に被処理材を配置して、処理に応じた反応ガスを導入しつつ、高周波プラズマを発生させて所定の処理を行なうものである。

この場合電極としては、並行平板型電極装置が多用されており、更にそれには1枚ずつ処理を行なう枚葉型のもの、および同時に複数枚処理を行なうバッチ型のものとがあって処理目的に応じて適宜使い分けられている。なお、枚葉型の場合には上部電極と被処理材を支持する下部電極とが対向して配置され、電極間に高周波電力が印加され

て被処理材が1枚ずつ処理されるのであり、バッチ型のものは処理枚数に応じた電極を複数枚対向的に配置して各対向電極間に被処理材を配置するか、または被処理材が導電材であるときには、被処理材自体を一方の電極として複数枚の被処理材を同時に行なうものである。

現在、高周波プラズマ処理装置は、半導体素子などの高付加価値部材の製造用装置として多用されている。例えば、アラズマCVD法によってシリコン単結晶基板（以下シリコンウェハという）上に二酸化珪素( $SiO_2$ )、窒化珪素( $Si_3N_4$ )等の絶縁皮膜を形成したり、適当な基板の上にアモルファスシリコン膜を形成することなどが行なわれている。この場合において、 $SiO_2$ 膜を得るときには、TEOS（テトラエチルオルトシリケート、またはエチルエトキシシラン）ガスと酸素( $O_2$ )を、また $Si_3N_4$ 膜を得るときには、モノシラン( $SiH_4$ )ガスとアンモニア( $NH_3$ )ガスをそれぞれ1～20Torrの真空処理室に導入し、例えは13／56MHzの高周波電流を印加してアラ

リーニングを行ない、堆積物を除去することは操業の安定性確保のために欠くべからざる必要条件となっている。このクリーニング処理法にはフッ化物ガス、例えば $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $NF_3$ ガスと酸素もしくは $N_2O$ ガスとの混合ガスを添加したガスを用いて高周波アラズマ放電を行なうドライクリーニング処理法が同一装置内で行ない得るという簡便性故に実用的な方法として多用されている。

即ち、ドライクリーニング処理は、処理室内にエッティングガスを導入しつつ高周波アラズマ放電を行ない、アラズマ中に発生したフッ素ラジカルによる化学作用によって、処理室の各部位に堆積した先のアラズマ処理による反応生成物を低沸点のフッ化物に転換し、気化させることによってその表面から除去するものである。

#### [発明が解決しようとする課題]

しかしながら、このクリーニング処理に際して電極の一部もフッ化物との反応により、アルミニウム-フッ素化合物を生じて消耗する。特に、近年になってフッ化物ガスにクリーニング性能の高

ズマを発生させることにより、気相反応により300～400℃に加熱された被処理材のシリコンウェハ上に反応生成物を堆積させて、これらの絶縁皮膜の形成を行なっている。

電極材料としては、かつては主としてステンレス鋼が用いられていたが、アラズマアタックによる重金属汚染や侵食性が大きい等の問題から現在では軽量で、重金属汚染のないアルミニウム材に主流が移りつつある。このような、アルミニウム材の使用例は、例えば特開昭61-56415号公報に見られる。また、発生アラズマの安定性をはかるために、特開平1-312088号公報に見られる如く、その表面に硫酸陽極酸化皮膜を形成しアルミニウム電極も使用されている。

ところで、このようなアラズマCVD法による絶縁膜の形成に際しては、反応生成物の堆積は勿論被処理材のシリコンウェハ上に優先的に行なわれるが、このほか処理室内にある全ての物体上、例えばアラズマ電極や処理室壁等の表面へも堆積する。このため、後処理としてアラズマ電極のク

いものが使用されるようになり、また使用温度も高くなるにつれて、このクリーニング処理によるアルミニウム電極の消耗は無視できない大きな問題になってきている。

例えばアルミニウム材として6061合金(Hg 1重量%)を使用した場合において、この合金に10μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成させた電極においても、処理可能なウェハ枚数は5000枚が限度であった。

特にクリーニング処理を施すに際して $CF_4$ 、 $C_2F_6$ とともに $N_2O$ を使用する場合には電極の消耗は極めて急速である。

本発明はアラズマ電極のかかえる上記したような問題点を解決し、フッ素雰囲気下において150～450℃付近の温度で使用しても消耗が少なくて安定的な操業を確保出来るようなアラズマ電極を提供することを目的とするものである。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者等は上記目的を達成するためにフッ素雰囲気下において使用されるアラズマ発生用電極

材料について鋭意検討を重ねた結果、マグネシウムおよびマグネシウム合金、アルミニウム材を用いる場合にはマグネシウムを2重量%以上含むアルミニウム合金材を電極材料として使用するか、或いはこれらの材料を電極表面に被覆した場合においては、100～450℃の温度範囲でプラズマ励起されたフッ素に繰返し曝されるような環境下においても電極に著しく耐食性を付与することができるを見出した。

また、電極使用前に電極表面、或いは前記被覆層表面に予めフッ化マグネシウムからなる化合物層をイオンプレーティングその他の乾式処理法によって被着させておいてから使用に供するときは、プラズマ処理初期から所望のプラズマ処理を安定して行うことができる。

即ち本発明は減圧処理室内に、対向的に配置された少なくとも一対からなる電極間に高周波電力が印加され、プラズマを発生させるプラズマ発生用電極において、該電極の少なくとも表面がマグネシウム、マグネシウム合金またはマグネシウム

を2重量%以上含有するアルミニウム合金で構成されていること、また必要に応じて使用前に電極表面にフッ化マグネシウムの被覆層を形成させることを特徴とする高周波プラズマ発生用電極である。

### [作用]

本発明の電極の少なくとも表面の主要構成成分であるマグネシウムとアルミニウムは、前述のクリーニングプロセスにおいて、 $\text{C}_2\text{F}_6$  または  $\text{CF}_4$  等から高周波の印加によって生じたフッ素ラジカルと反応してその表面に  $\text{AlF}_3$  および  $\text{MgF}_2$  を生成する。 $\text{AlF}_3$  の粒子は緻密ではないので、さらに表面からのフッ素ラジカルまたはフッ素イオンの侵入を抑制することは困難であるが、一方の  $\text{MgF}_2$  粒子は緻密であるので、電極中のマグネシウム量が或る程度あれば、フッ素ラジカルの侵入を抑制するに充分な厚さの層を形成することが期待できる。

ここで「少なくとも」とは電極自体が上述の金属または合金で構成されている場合と電極の表面

が上述の金属で被覆されている場合を言う。

電極材料又は被覆材料が純マグネシウムによって構成されるときは  $\text{AlF}_3$  と  $\text{MgF}_2$  の競合生成の問題は起らない。しかし電極又は被覆層に 6061 アルミニウム合金の如き、マグネシウム含有量 2重量%未満のアルミニウム合金を使用するときは合金中のマグネシウム量が不十分であるためにフッ素ラジカルの侵入を抑制するに足るフッ化マグネシウムの生成は期待出来ない。

本発明は目的に沿うようなアルミニウム合金は例えば、市販合金であれば 5000 系合金のようにマグネシウムを2重量%以上含有する合金である。また、電極にアルミニウム合金を使用する場合にアルミニウム合金表面に陽極酸化皮膜を施すことは電極の寿命の延長に若干の効果はあるが、これは必ずしも決定的なものではない。特にプラズマの発生に際してアーキング等の非定状電圧状態により陽極皮膜が破壊される場合には、侵食は速いスピードで進行してしまう。

マグネシウム以外に含有される元素としては、

鉄、珪素、亜鉛、マンガン、銅、クロム、チタン等があるが、これらの元素はプラズマ処理初期においてフッ化物として散し、電極表面には残存せず、したがって電極の寿命には特に悪影響を及ぼさないから含有していても不都合ではないが、上記の元素が多量に含有されるプラズマ処理初期において散したフッ化物が生成した膜中に混入して膜の性能等を悪化させがあるので、このような観点からは上記の元素は可及的少量とすることが好ましい。

なお、溶製にあたってベリリウムを 0.005 ～ 0.1 重量%程度含有させてマグネシウムの酸化消耗を防止することができるが、プラズマ処理初期においてベリリウムがフッ化物として散し、生成した膜中に混入して膜の性能を悪化させがあるので、このような観点からはベリリウムは可及的少量とすることが好ましい。

またアルミニウムの酸化皮膜はフッ素ラジカルと反応して徐々に  $\text{AlF}_3$  に変化するので、いずれにしても、その防御作用は満足し得るものではな

い。

使用前の電極にイオンプレーティング、CVD等の乾式表面処理によって予めフッ化マグネシウム( $MgF_2$ )層を形成させておけば、形成される $MgF_2$ 層の厚さが安定するまでのプラズマ処理の処理枚数を減少できるので、被処理材の歩留を向上させることができ、その厚さを3~4  $\mu m$ としておくことによりプラズマ処理初期から所望のプラズマ処理を安定して行うことができる。しかしながら、これも6061合金の如きマグネシウム含有量の少ない電極では長期的な効果は望めない。

何れにしても高周波プラズマ発生用電極は純マグネシウムまたはマグネシウムを多量に含むマグネシウム合金、またはアルミニウムをベースとする合金であれば合金中にマグネシウム2重量%以上を含むアルミニウム合金を使用することが必須の要件であり、また他組成からなる電極表面に純マグネシウムまたはマグネシウム合金、または2重量%以上のマグネシウムを含むアルミニウム合金を被覆した電極を用いても同じ効果が得られる。

は所定の範囲内にあって、極めて良好な特性のものを安定して得ることができた。

下部電極はなお使用可能な状態であったが、検査のためこれを取り出したところ表面に褐色の膜が生成しているのが観察された。この部分の電極を切り出し膜断面の顕微鏡観察による膜厚測定とEPMAによる膜組成の測定を行なったところ、褐色膜の組成は $MgF_2$ であり、またその膜厚は7~8  $\mu m$ であった。

### 実施例2

マグネシウムを5.0重量%含み且つ溶体化温度から水冷してマグネシウムを十分に固溶させたアルミニウム合金(JIS5056に0.01重量%のBeを添加)を用いて、実施例1と同様の一対のプラズマ電極を作成した。

これら一対の電極を用いて実施例1と同様に下部電極上にシリコンウェハを設置し、 $SiH_4$ と $NH_3$ との混合気体を数Torrの真空度において両極間に導入しRFパワーを3.5ワット/ $\mu m^2$ で90秒間印加して、 $Si_3N_4$ を下部電極上に設置したシ

### [実施例]

次に本発明の実施例について述べる。

#### 実施例1

マグネシウムを2.3重量%含むアルミニウム合金(JIS5052)を用い、円盤状プラズマ電極を作成して下部電極とした。前記下部電極と対向して同一アルミニウム合金からなる上部電極を設けて、両極間にシリコンウェハを置いてTEOSと酸素の混合気体を用いて数Torrとし、且つRFパワーを4ワット/ $\mu m^2$ としてシリコンウェハ上に $SiO_2$ 膜を生成させた。このときの下部電極の温度は400°Cであり生成時間は1分間であった。

シリコンウェハを取り出した後、下部電極の周辺及び上部電極に析出した $SiO_2$ を除去するために $CF_4$ ,  $C_2F_6$ および酸素の混合気体を用いて、RFパワー4ワット/ $\mu m^2$ で90秒間クリーニングを実施することによって1サイクルの処理を終了した。

この一連の処理を繰返し5000回実施したところ、 $SiO_2$ 膜の生成速度および膜の物理的性質

リコンウェハ上に析出させた。

装置からシリコンウェハを取り出し $C_2F_6$ と $N_2O$ の混合気体を数Torrの真空度で導入して、RFパワー4ワット/ $\mu m^2$ で90秒間両極間に印加して実施例1と同様電極のクリーニングを実施して、1サイクルの処理を完了した。この間の下部電極の加熱温度は400°Cであった。

この一連の処理の繰り返しを5000回実施したが、 $Si_3N_4$ 膜の生成速度および膜の物理的性質はいずれも所定の範囲内にあって、極めて良好な性質のものを安定して得ることが出来た。

5000回の処理が終了した後、電極の検査を実施したところ、電極表面には褐色の膜が生成していることが観察された。

実施例1と同様にして褐色膜を検査したところその組成は $MgF_2$ であり、また膜厚は7~8  $\mu m$ であった。

処理期間中、上部電極の温度は250°C以下に保たれており電極表面の変色は下部電極に比べて軽度であった。上記と同様な検査を行なったとこ

ろ3～4 μmの MgF<sub>2</sub> の生成が確認された。

### 実施例 3

マグネシウムを4重量%含むアルミニウム合金を用いて実施例1と同様の一対のプラズマ電極を作成し、これらを20°C、18重量%の硫酸中ににおいて1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で直流電流によって32分間の陽極酸化処理を施し、約9 μmの酸化皮膜をその表面に生成させた。

このようにして得られた電極を使用して実施例1と同様、一連のシリコンウェハの SiO<sub>2</sub> 処理とクリーニング処理を繰り返し行なった。繰り返し数が5000回に達してもウェハに対する SiO<sub>2</sub> の生成速度は低下せずまた、生成した膜の物理的性質に変化は認められなかった。

5000回の処理を終了した後、操業を中止して電極の検査を実施した。

電極表面は黒褐色に変化しており、この部分を切り出して実施例1と同様にして皮膜断面顕微鏡観察とEPMA観察による検査を行なったところ膜厚8～9 μmの MgF<sub>2</sub> 膜が生成しているのが確

と同様にして一対のプラズマ電極を作成し、この電極を使用して実施例1と同様、シリコンウェハに対する SiO<sub>2</sub> 処理及び電極のクリーニング処理の一連の処理を繰り返し行なった。

繰り返し数が5000回に達してもシリコンウェハに対する SiO<sub>2</sub> の生成速度は低下せず、また生成した膜の物理的性質の変化は認められなかった。

5000回で操業を中止して、電極の検査を実施した。

電極表面は黒褐色に変化しており、この部分を切り出して実施例1と同様にして断面顕微鏡観察とEPMA観察による検査を行なったところ、膜厚6～8 μmの MgF<sub>2</sub> 膜の生成が確認された。

### 比較例 1

マグネシウムを1重量%含むJIS6061アルミニウム合金を用いて、実施例1と同様にして一対のプラズマ電極を作成し、この電極を使用して実施例1と同様シリコンウェハに対する SiO<sub>2</sub> の成膜処理および電極のクリーニング処理の一連

認された。

### 実施例 4

アルミニウム9重量%、亜鉛約1重量%を含み残部マグネシウムからなるマグネシウム合金を用いて実施例1と同様にして一対のプラズマ電極を作成し、この電極を使用して実施例1と同様、シリコンウェハに対する SiO<sub>2</sub> 処理及び電極のクリーニング処理の一連の処理を繰り返し行なった。

繰り返し数が5000回に達してもシリコンウェハに対する SiO<sub>2</sub> の生成速度は低下せず、また生成した膜の物理的性質の変化は認められなかつた。

5000回で操業を中止して、電極の検査を実施した。

電極表面は黒褐色に変化しており、この部分を切り出して実施例1と同様にして断面顕微鏡観察とEPMA観察による検査を行なったところ、膜厚6～8 μmの MgF<sub>2</sub> 膜の生成が確認された。

### 実施例 5

99.85 重量%のマグネシウムを用いて実施例1

の処理を繰り返し行なった。

繰り返し数が2000回に達したところで、成膜速度が所定の範囲に入らなくなつた。

操業を中止して電極を検査したところ、電極表面は黒色に変化しており、且つ粟状の突起が生成していた。

電極から突起を含む部分を切り出し、突起部の断面顕微鏡観察を行なったところ、突起部下部ではアルミニウムが侵食されており、その侵食深さは最も深いところで300 μmに達していることが分かった。

次に、EPMAで組成分析を実施したところ、侵食部は AlF<sub>3</sub> と MgF<sub>2</sub> の混合物からなっていることが判明した。

### 比較例 2

マグネシウムを1重量%含むJIS6061アルミニウム合金を用いて、実施例1と同様にして一対のプラズマ電極を作成し、これを20°C、18重量%の硫酸中で1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で直流電流によって32分間の陽極酸化処理を施し、そ

の表面に約9 $\mu\text{m}$ の酸化皮膜を生成させた。

この電極を使用して実施例1と同様のシリコンウェハに対する $\text{SiO}_2$ の成膜処理と電極のクリーニング処理の一連の処理を繰り返し行なったところ、繰り返し数が約3000回に達したところで、成膜速度を所定範囲内に維持することが困難になり操業を停止した。

電極を取り出して観察したところ、特に下部電極の表面は激しく腐食されていて、所々腐食生成物の脱落も見られた。

実施例1と同様な検査によって腐食生成物の調査をしたところ、 $\text{AlF}_3$ と $\text{MgF}_2$ との混合物からなるものであることが判明した。また腐食層の深さは300 $\mu\text{m}$ に達することも分かった。

### 比較例3

マグネシウムを1重量%含むJIS6061アルミニウム合金を用い、実施例1と同様にして一対のアラズマ電極を作成した。さらにこの電極の表面にイオンプレーティングと蒸着とを併用して $\text{MgF}_2$ を6 $\mu\text{m}$ 形成した。

この電極を使用して実施例2と同様、シリコンウェハに対して $\text{Si}_3\text{N}_4$ の成膜処理と電極のクリーニング処理の一連の処理を繰り返した。繰り返し数が2500回に達したところで、成膜速度が所定の範囲に入らなくなり操業を中止した。

電極を取り出して検査をしたところ最初に被着させた $\text{MgF}_2$ 皮膜は殆ど剥離し、電極は黒褐色に変化していた。

実施例1と同様な検査を行なったところ、黒褐色の膜は $\text{AlF}_3$ と $\text{MgF}_2$ の混合物であって、その膜厚は250~350 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが分かった。

### 〔発明の効果〕

以上述べたように本発明の電極によるときは高周波アラズマ発生による、フッ素含有ガス雰囲気下のアラズマ処理に際して450°C付近の比較的高温処理においても電極寿命を大幅に延長することができるし、またその処理安定性も優れているので工業的に卓越した発明であるといえる。

### 第1頁の続き

⑥Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号
H 01 L 21/31	C	6940-4M
H 05 H 1/46		9014-2G
⑦発明者 島野 裕年	東京都港区三田3丁目13番12号	日本軽金属株式会社内
⑦発明者 遠藤 英昭	東京都港区三田3丁目13番12号	日本軽金属株式会社内
⑦発明者 伊藤 紘一	東京都港区三田3丁目13番12号	日本軽金属株式会社内